

## 3P060

### 乾燥に伴うポリビニルアルコールハイドロゲルの網目収縮過程

(明大院理工\*・東京医科歯科大院\*\*)

○石田 純一\*, 工藤 久志\*, 森久保 諭\*, 関根 由莉奈\*\*, 深澤 倫子\*

#### 【序論】

ハイドロゲルは、高分子によって構成される三次元網目の中に多量の水を保持できる。その高い含水性により、コンタクトレンズや食品加工シート等として、幅広い分野で利用されている。特に、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)のハイドロゲルについては柔軟で生体適合性が高いため、人工関節や人工血管、創傷被覆剤等、様々な医用材料としての応用が期待されている。ハイドロゲルは水を主成分とするため、その構造や物性は、乾燥に伴い大きく変化する。我々は、これまでにラマン分光法を用いた研究により、ハイドロゲル中の高分子網目および水の構造が含水率に依存して変化することを明らかにしてきた[1,2]。

本研究では、架橋方法による乾燥メカニズムの違いを明らかにすることを目的として、グルタルアルデヒドを架橋剤として生成した化学架橋 PVA ハイドロゲルのラマン散乱の測定を行った。この結果を、凍結融解法により生成した物理架橋 PVA ハイドロゲルの結果と比較する。

#### 【実験】

温度  $80 \pm 10$  °C の条件下で、PVA 粉末（日本合成化学製,  $M_w = 220,000$ ）を超純水に混合して 2 時間攪拌し、PVA 溶液を作成した。このとき、PVA 濃度は 5.63-15.06 wt% とした。生成した溶液を室温まで冷却した後に、触媒である塩酸および架橋剤であるグルタルアルデヒドを加えてガラスシャーレに移し、室温で 72 時間静置して PVA ハイドロゲルを生成した。このとき、塩酸の濃度は、溶液の pH が  $2.00 \pm 0.5$  となるように調整した。また、グルタルアルデヒドの量は、架橋剤濃度が 3.38 wt% となるようにした。合成したハイドロゲルは、温度  $20 \pm 5$  °C、湿度  $50 \pm 10$  % の条件下で約 30 時間超純水に浸し、体積が最大になるまで膨潤させた。その後、温度  $21 \pm 4$  °C、湿度  $50 \pm 10$  % の条件下で、約 300 時間自然乾燥させた。このとき、24 時間毎に試料の質量とラマン散乱を測定した。ラマン散乱の測定には、日本分光製の分光器 NRS-3100 を用いた。

#### 【結果・考察】

本研究では、PVA ハイドロゲル中の水の構造を調べるため、主に水分子の O-H 伸縮振動モードを含む  $2600-4000\text{cm}^{-1}$  の振動数に注目して解析を行った。この振動数には、PVA の 4 個の C-H 伸縮振動モードと、水分子の複数の O-H 振動モードのピークが重なって存在する。本研

究では、この振動域のスペクトルを7個のモードに分離して、解析を行った(図1)。

解析の結果、C-H伸縮振動の振動数については、架橋方法に依らず、乾燥に伴って減少することが明らかになった。C-H伸縮振動の振動数の減少は、C-H結合長の増加を意味する。従って、この結果は、PVA鎖のC-H結合長が乾燥に伴って増加することを示す。このことから、PVA鎖の周囲に存在する水の密度は、乾燥に伴って減少することが分かる。一方、乾燥に伴う水のO-H伸縮振動の

振動数の変化については、物理架橋ゲルの場合には減少するのに対して、化学架橋ゲルの場合には増加することが明らかになった。振動数の増加は水素結合強度の減少を意味する。従って、本研究の結果から、物理架橋ゲルの場合には乾燥に伴って高分子網目内の水の密度が高くなるのに対し、化学架橋ゲルの場合には密度が低くなることが分かる。この結果は、脱水に伴う網目収縮の速度が、架橋方法に依存することを示す。

さらに、化学架橋ゲルについて、絶乾状態まで乾燥した試料のスペクトルを解析した結果、C-H伸縮振動の振動数が hidroゲル生成時のPVA濃度の増加に伴って増加することが分かった。この結果は、化学架橋の架橋密度が、hidroゲル生成時のPVA濃度に依存して変化することを示唆する。

以上の結果から、高分子網目および水の構造が、含水率およびゲル生成時のPVA濃度に依存することが明らかになった。これらの結果を基に、水の構造変化のメカニズムについて議論する。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Sekine and T. Ikeda-Fukazawa, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 034501.
- [2] Y. Sekine, and T. Ikeda-Fukazawa, *J. Phys. Chem. B* **114** (2010) 3419.

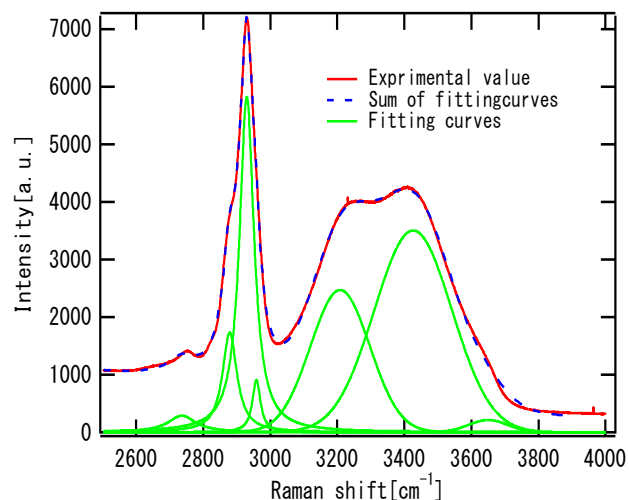


図1 PVA濃度12.17wt%、含水率70.07%の化学架橋PVA hidroゲルのラマンスペクトル